

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-007715

(43)Date of publication of application : 14.01.1991

(51)Int.Cl.

C08G 12/10
B01J 31/34
B01J 31/36
C07C 43/20
C07D207/323
C07D333/08
C07D333/32
C08G 12/12

(21)Application number : 01-143229

(71)Applicant : RES INST FOR PROD DEV
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1989

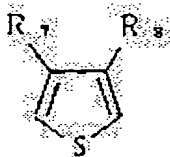
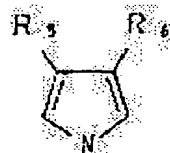
(72)Inventor : TSUCHIDA HIDETOSHI
NISHIDE HIROYUKI
YAMAMOTO KIMIHISA
TERASAKA MITSUTOSHI

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYMER COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce the subject compound under mild polymerization condition at a low cost by carrying out the oxidative polymerization of a specific benzene derivative, pyrrole derivative or thiophene derivative with oxygen under normal temperature and pressure condition in acidic state in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound is produced by carrying out the oxidative polymerization of an aromatic derivative selected from a benzene derivative of formula I, a pyrrole derivative of formula II and a thiophene derivative of formula III (R1 to R8 are H, lower alkyl or alkoxy) with oxygen under normal temperature and pressure condition in acidic state in the presence of a catalyst (preferably vanadyl acetylacetonate or molybdenum oxide acetylacetonate).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-7715

⑬ Int.Cl.⁹

C 08 G 12/10
B 01 J 31/34
31/36

識別記号

NLF

庁内整理番号

8215-4 J
6939-4 G
6939-4 G※

⑭ 公開 平成3年(1991)1月14日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁)

⑮ 発明の名称 芳香族高分子化合物の製造法

⑯ 特 願 平1-143229

⑰ 出 願 平1(1989)6月5日

⑱ 発 明 者 土 田 英 俊 東京都練馬区関町南2-10-10
⑱ 発 明 者 西 出 宏 之 東京都中野区鷺宮2-16-6
⑱ 発 明 者 山 元 公 寿 東京都中野区本町5-23-20
⑱ 発 明 者 寺 境 光 俊 埼玉県川越市笠幡5029-38
⑲ 出 願 人 財団法人 生産開発科学研究所 京都府京都市左京区下鴨森本町15番地
⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 安藤 順一
最終頁に続く

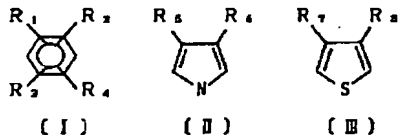
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族高分子化合物の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の一般式〔I〕で表されるベンゼン誘導体、一般式〔II〕で表されるピロール誘導体及び一般式〔III〕で表されるチオフェン誘導体から選ばれる芳香族誘導体を、常温、常圧、酸性下に触媒により酸素酸化重合することを特徴とする芳香族高分子化合物の製造法。



(上式中、R¹乃至R⁸は、それぞれ水素原子、低級アルキル基及びアルコキシ基から選択された置換基を表し、これらは互いに同じ種類であっても異なった種類であってもよい。)

(2) 触媒が、周期表ⅤA、ⅥA族の金属塩である、請求項1記載の芳香族高分子化合物の製造

法。

(3) 触媒がバナジルアセチルアセトナト、酸化モリブデンアセチルアセトナトから選ばれたものである請求項1記載の芳香族高分子化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族高分子化合物の製造法に関し、さらに詳しくは、ポリフェニレン誘導体、ポリピロール、ポリチオフェンなどを、温和な重合条件下、安価に得ることができる簡便な芳香族高分子化合物の製造法に関するものである。(従来の技術と発明が解決しようとする課題)

活性水素を有する芳香族化合物の重合はよく知られており、種々の芳香族高分子化合物が合成されている。これらの重合は酸化カップリングにより進行し、化学的、あるいは電気化学的酸化反応によりおこなわれる。化学的酸化の場合、強力な酸化剤を用いるため生成重合体中に酸化剤が残存し、その電気特性を悪化させる。

さらに、化学試薬は高価なものが多く、多量に使用される。電気化学的酸化の場合、支持電解質等のドーパされた重合体を得られる。これに対し、酸素はおだやかな酸化剤であるため、これまで芳香族高分子化合物の合成試薬として使用されている例は少ない。

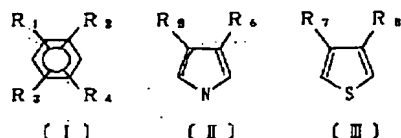
本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、前記問題点を解消し、電気的特性、機械的特性、化学的特性等に優れた芳香族高分子化合物を、簡単に、かつ温和な条件下で安価に得ることができる工業上著しく有利な芳香族高分子化合物の製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段と作用)

発明者らは、前記問題点を解決すべく、先に発明者らがポリアリーレンチオエーテルの製造の際に見いだした、酸の存在下に触媒を用いて酸素による酸化カップリング重合をおこなわせるという方法に着目し、更に研究の結果本発明を完成するに至った。

即ち本発明は下記の芳香族高分子化合物の製造法に係るものである。

下記一般式(I)で表されるベンゼン誘導体、一般式(II)で表されるピロール誘導体及び一般式(III)で表されるチオフエン誘導体から選ばれる芳香族誘導体を、常温、常圧、酸性下に触媒により酸素酸化重合することを特徴とする芳香族高分子化合物の製造法。



(上式中、R'乃至R''は、それぞれ水素原子、低級アルキル基及びアルコキシ基から選択された置換基を表し、これらは互いに同じ種類であっても異なった種類であってもよい。)

前記一般式(I)、(II)、(III)中のR'乃至R''について、更に詳しく説明すると以下の通りである。

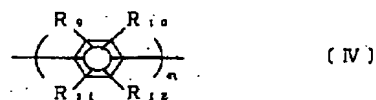
すなわち、具体例としては、例えば、水素原

子；メチル基、エチル基、プロピル基、1-メチルエチル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルエチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、などの低級アルコキシ基を挙げることができる。これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基などのさらに低級なアルキル基、メトキシ基などのさらに低級なアルコキシ基が好ましく、特に水素原子、メチル基、メトキシ基などが好ましい。

なお、この発明の方法においては、前記一般式(I)で表されるベンゼン誘導体、および前記一般式(II)、(III)で表されるピロール、チオフエン誘導体の中から1種または2種以上の化合物を単独重合または共重合せしめて様々な種類、構造の芳香族高分子化合物(単独重合体

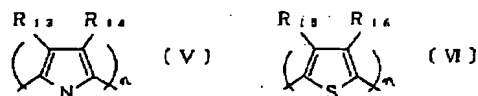
・共重合体またはそれらの混合物もしくは組成物)を得ることができる。

本発明においては、前記一般式(I)で表されるベンゼン誘導体を重合することにより、通常一般式(IV)



(ただし、式(IV)中のR'乃至R''は、それぞれ前記一般式(I)中のR'乃至R''と同意味を有する。)であらわされる主鎖構造を有する芳香族重合体を得ることができる。

また、前記一般式(II)、(III)であらわされるピロール、およびチオフエン誘導体を重合することにより、通常一般式(V)、(VI)



(ただし、式(V)、(VI)中のR'乃至R''は、それぞれ前記一般式(II)、(III)中のR'

乃至R⁴と同意味を有する。)で表される主鎖構造を有するポリピロール、ポリチオフェン等を得ることができる。

本発明の芳香族誘導体としては、前記に例示の置換基を有する一般式(I)(II)(III)を挙げることができるが、易動性の水素を有する化合物で、酸化ピーク電位(銀/塩化銀基準)が約2.2V以下であるものは制限を受けず、対応するモノマー単位骨格を有するポリマーを得ることができる。

ここで、いわゆるホモポリマーを得ることを目的とした場合には、反応原料として、前記一般式(I)、で表されるベンゼン誘導体、または前記一般式(II)、(III)で表されるピロール、又はチオフェン誘導体の1種を単独で用いればよい。

前記一般式(I)で表されるベンゼン誘導体としては、更に具体的には次のものを掲げることができる。

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロ

ピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン等のベンゼンおよび1置換アルキルベンゼン誘導体、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1-メチル-2-エチルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、1-メチル-2-プロピルベンゼン、1-メチル-3-プロピルベンゼン、1-メチル-4-プロピルベンゼン、1-メチル-2-t-ブチルベンゼン、1-メチル-3-t-ブチルベンゼン、1-メチル-4-t-ブチルベンゼン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1-エチル-2-プロピルベンゼン、1-エチル-3-プロピルベンゼン、1-エチル-4-プロピルベンゼン、1-エチル-2-t-ブチルベンゼン、1-エチル-3-t-ブチルベンゼン、1-エチル-4-t-ブチルベンゼン、1,2-ジプロピルベンゼン、1,3-ジプロピルベンゼン、1,4-ジプロピルベンゼン、1-プロピル-2-t-ブチルベンゼン、1-プロピル-3-t-ブチルベンゼン、1-プロピル-4-t-ブチ

7

8

ルベンゼン、1,2-ジ-t-ブチルベンゼン、1,3-ジ-t-ブチルベンゼン、1,4-ジ-t-ブチルベンゼン等の2置換アルキルベンゼン誘導体、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3,4-トリエチルベンゼン、1,2,4-トリエチルベンゼン、1,3,5-トリエチルベンゼン、1,2,3-トリプロピルベンゼン、1,2,4-トリプロピルベンゼン、1,3,5-トリプロピルベンゼン、1,2,3-トリ-t-ブチルベンゼン、1,2,4-トリ-t-ブチルベンゼン、1,3,5-トリ-t-ブチルベンゼン、1-メチル-2,3-ジエチルベンゼン、1-メチル-2,4-ジエチルベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチルベンゼン、1-メチル-2,3-ジプロピルベンゼン、1-メチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1-メチル-3,5-ジプロピルベンゼン、1-メチル-2,3-ジ-t-ブチルベンゼン、1-メチル-2,4-ジ-t-ブチルベンゼン、1-メチル-3,5-ジ-t-ブチルベンゼン、1-エチル-2,3-ジプロピルベンゼン、1-エチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1-エチル-3,5-ジ

プロピルベンゼン、1-エチル-2,3-ジ-t-ブチルベンゼン、1-エチル-2,4-ジ-t-ブチルベンゼン、1-エチル-3,5-ジ-t-ブチルベンゼン、1-プロピル-2,3-ジ-t-ブチルベンゼン、1-プロピル-2,4-ジ-t-ブチルベンゼン、1-プロピル-3,5-ジ-t-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン、1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン、1,2-ジメチル-3-プロピルベンゼン、1,2-ジメチル-4-プロピルベンゼン、1,3-ジメチル-5-プロピルベンゼン、1,4-ジメチル-2-プロピルベンゼン、1,2-ジメチル-3-t-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-4-t-ブチルベンゼン、1,3-ジメチル-5-t-ブチルベンゼン、1,4-ジメチル-2-t-ブチルベンゼン、1,2-ジエチル-3-プロピルベンゼン、1,2-ジエチル-4-プロピルベンゼン、1,3-ジエチル-5-プロピルベンゼン、1,4-ジエチル-2-プロピルベンゼン、1,2-ジエチル-3-t-ブチルベンゼン、1,2-ジエチル-4-t-ブチルベンゼン、

9

10

1,3-ジエチル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,4-ジエチル-2-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジプロピル-9-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジプロピル-4-*t*-ブチルベンゼン、1,3-ジプロピル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,4-ジプロピル-2-*t*-ブチルベンゼン等の3置換アルキルベンゼン誘導体、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1,2,3,4-テトラエチルベンゼン、1,2,3,5-テトラエチルベンゼン、1,2,4,5-テトラエチルベンゼン、1,2,3,4-テトラプロピルベンゼン、1,2,3,5-テトラプロピルベンゼン、1,2,4,5-テトラプロピルベンゼン、1,2,3,4-テトラ-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3,5-テトラ-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4,5-テトラ-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリメチル-4-エチルベンゼン、1,2,4-トリメチル-3-エチルベンゼン、1,2,3-トリメチル-5-エチルベンゼン、1,2,5-トリメチル-3-エチルベンゼン、1,3,5-トリメチル-2-エチルベンゼン、1,2,4-トリメチル-5-エチルベンゼン、1,2,

3-トリメチル-4-プロピルベンゼン、1,2,4-トリメチル-3-プロピルベンゼン、1,2,3-トリメチル-5-プロピルベンゼン、1,2,5-トリメチル-3-プロピルベンゼン、1,3,5-トリメチル-2-プロピルベンゼン、1,2,4-トリメチル-5-プロピルベンゼン、1,2,3-トリメチル-4-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリメチル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリメチル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2,5-トリメチル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,3,5-トリメチル-2-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリメチル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリエチル-4-プロピルベンゼン、1,2,4-トリエチル-3-プロピルベンゼン、1,2,3-トリエチル-5-プロピルベンゼン、1,3,5-トリエチル-2-プロピルベンゼン、1,2,4-トリエチル-5-プロピルベンゼン、1,2,3-トリエチル-4-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリエチル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリエチル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2,5-トリエチル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,3,5-トリエ

1 1

チル-2-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリエチル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリプロピル-4-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリプロピル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,2,3-トリプロピル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2,5-トリプロピル-3-*t*-ブチルベンゼン、1,3,5-トリプロピル-2-*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリプロピル-5-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-3,4-ジエチルベンゼン、1,3-ジメチル-2,4-ジエチルベンゼン、1,4-ジメチル-2,3-ジエチルベンゼン、2,3-ジメチル-1,4-ジエチルベンゼン、1,2-ジメチル-3,5-ジエチルベンゼン、1,3-ジメチル-2,5-ジエチルベンゼン、1,5-ジメチル-2,3-ジエチルベンゼン、1,2-ジメチル-4,5-ジエチルベンゼン、1,4-ジメチル-2,5-ジエチルベンゼン、1,5-ジメチル-2,4-ジエチルベンゼン、1,2-ジメチル-3,4-ジプロピルベンゼン、1,3-ジメチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1,4-ジメチル-2,3-ジプロピルベンゼン、2,3-ジメチル-1,4-ジプロピルベンゼン、1,2-ジメチル-3,5-ジプロ

1 2

ピルベンゼン、1,3-ジメチル-2,5-ジプロピルベンゼン、1,5-ジメチル-2,3-ジプロピルベンゼン、1,2-ジメチル-4,5-ジプロピルベンゼン、1,4-ジメチル-2,5-ジプロピルベンゼン、1,5-ジメチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1,2-ジメチル-3,4-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,3-ジメチル-2,4-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,4-ジメチル-2,3-ジ-*t*-ブチルベンゼン、2,3-ジメチル-1,4-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-3,5-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,3-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,5-ジメチル-2,3-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジメチル-4,5-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,4-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,5-ジメチル-2,4-ジ-*t*-ブチルベンゼン、1,2-ジエチル-3,4-ジプロピルベンゼン、1,3-ジエチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1,4-ジエチル-2,3-ジプロピルベンゼン、2,3-ジエチル-1,4-ジプロピルベンゼン、1,2-ジエチル-3,5-ジプロピルベンゼン、1,3-ジエチル-2,5-ジプロピルベンゼン、1,5-ジエチル

1 3

1 4

-2,3-ジプロピルベンゼン、1,2-ジエチル-4,5-ジプロピルベンゼン、1,4-ジエチル-2,5-ジプロピルベンゼン、1,5-ジエチル-2,4-ジプロピルベンゼン、1,2-ジプロピル-3,4-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,3-ジプロピル-2,4-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,4-ジプロピル-2,3-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、2,3-ジプロピル-1,4-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,2-ジプロピル-3,5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,3-ジプロピル-2,5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,5-ジプロピル-2,3-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,2-ジプロピル-4,5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,4-ジプロピル-2,5-ジ-*tert*-ブチルベンゼン、1,5-ジプロピル-2,4-ジ-*tert*-ブチルベンゼン等の4置換アルキルベンゼン誘導体、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、イソプロポキシベンゼン、*n*-ブトキシベンゼン、イソブトキシベンゼン、*tert*-ブトキシベンゼン、ペントキシベンゼン等の1置換アルコキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、1,4-ジメト

キシベンゼン、1-メチル-2-メトキシベンゼン、1-メチル-3-メトキシベンゼン、1-メチル-4-メトキシベンゼン、1-メチル-2-エトキシベンゼン、1-メチル-3-エトキシベンゼン、1-メチル-4-エトキシベンゼン、1-メチル-2-プロポキシベンゼン、1-メチル-3-プロポキシベンゼン、1-メチル-4-プロポキシベンゼン、1-メチル-2-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メチル-3-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メチル-4-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メチル-2-ペントキシベンゼン、1-メチル-3-ペントキシベンゼン、1-メチル-4-ペントキシベンゼン、1-エチル-2-メトキシベンゼン、1-エチル-3-メトキシベンゼン、1-エチル-4-メトキシベンゼン、1-エチル-2-エトキシベンゼン、1-エチル-3-エトキシベンゼン、1-エチル-4-エトキシベンゼン、1-エチル-2-プロポキシベンゼン、1-エチル-3-プロポキシベンゼン、1-エチル-4-プロポキシベンゼン、1-エチル-2-*tert*-ブトキシベンゼン、1-エチル-3-*tert*-ブトキシベンゼン、1-エチル-4-*tert*-ブトキ

15

キシベンゼン、1-エチル-2-ペントキシベンゼン、1-エチル-3-ペントキシベンゼン、1-エチル-4-ペントキシベンゼン、1-プロピル-2-メトキシベンゼン、1-プロピル-3-メトキシベンゼン、1-プロピル-4-メトキシベンゼン、1-プロピル-2-エトキシベンゼン、1-プロピル-3-エトキシベンゼン、1-プロピル-4-エトキシベンゼン、1-プロピル-2-プロポキシベンゼン、1-プロピル-3-プロポキシベンゼン、1-プロピル-4-プロポキシベンゼン、1-プロピル-2-*tert*-ブトキシベンゼン、1-プロピル-3-*tert*-ブトキシベンゼン、1-プロピル-4-*tert*-ブトキシベンゼン、1-プロピル-2-ペントキシベンゼン、1-プロピル-3-ペントキシベンゼン、1-プロピル-4-ペントキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-2-メトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-3-メトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-4-メトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-2-エトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-3-エトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-4-エトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-2-プロポキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-3-プロ

16

ポキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-4-プロポキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-2-*tert*-ブトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-3-*tert*-ブトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-4-*tert*-ブトキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-2-ペントキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-3-ペントキシベンゼン、1-*tert*-ブチル-4-ペントキシベンゼン、1-メトキシ-2-エトキシベンゼン、1-メトキシ-3-エトキシベンゼン、1-メトキシ-4-エトキシベンゼン、1-メトキシ-2-プロポキシベンゼン、1-メトキシ-3-プロポキシベンゼン、1-メトキシ-4-プロポキシベンゼン、1-メトキシ-2-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メトキシ-3-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メトキシ-4-*tert*-ブトキシベンゼン、1-メトキシ-2-ペントキシベンゼン、1-メトキシ-3-ペントキシベンゼン、1-メトキシ-4-ペントキシベンゼン、1,2-ジエトキシベンゼン、1,3-ジエトキシベンゼン、1,4-ジエトキシベンゼン、1-エトキシ-2-プロポキシベンゼン、1-エトキシ-3-プロポキシベンゼン、1-エトキシ-4-プロポキシベンゼン、1-エトキシ-2

17

—161—

18

-t- ブトキシベンゼン、1-エトキシ-3-t- ブトキシベンゼン、1-エトキシ- 4-t-ブトキシベンゼン、1-エトキシ-2- ペントキシベンゼン、1-エトキシ-3- ペントキシベンゼン、1-エトキシ-4- ペントキシベンゼン、1,2-ジプロポキシベンゼン、1,3-ジプロポキシベンゼン、1,4-ジプロポキシベンゼン、1-プロポキシ-2-t- ブトキシベンゼン、1-プロポキシ-3-t- ブトキシベンゼン、1-プロポキシ-4-t- ブトキシベンゼン、1-プロポキシ-2- ペントキシベンゼン、1-プロポキシ-3- ペントキシベンゼン、1-プロポキシ-4- ペントキシベンゼン、1,2-ジ-t- ブトキシベンゼン、1,3-ジ-t- ブトキシベンゼン、1,4-ジ-t- ブトキシベンゼン、1-t-ブトキシ-2- ペントキシベンゼン、1-t-ブトキシ-3- ペントキシベンゼン、1-t-ブトキシ-4- ペントキシベンゼン、1,2-ジペントキシベンゼン、1,3-ジペントキシベンゼン、1,4-ジペントキシベンゼン等の2置換アルコキシベンゼン誘導体、1-メチル-2,3- ジメトキシベンゼン、1-メチル-2,4- ジ

メトキシベンゼン、1-メチル-3,5- ジメトキシベンゼン、1-メチル-2,3- ジエトキシベンゼン、1-メチル-2,4- ジエトキシベンゼン、1-メチル-3,5-ジエトキシベンゼン、1-メチル-2,3- ジプロポキシベンゼン、1-メチル-2,4- ジプロポキシベンゼン、1-メチル-3,5- ジプロポキシベンゼン、1-メチル-2,3- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-メチル-2,4- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-メチル-3,5- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-エチル-2,3- ジメトキシベンゼン、1-エチル-2,4- ジメトキシベンゼン、1-エチル-3,5- ジメトキシベンゼン、1-エチル-2,3- ジエトキシベンゼン、1-エチル-2,4- ジエトキシベンゼン、1-エチル-3,5- ジエトキシベンゼン、1-エチル-2,3- ジプロポキシベンゼン、1-エチル-2,4- ジプロポキシベンゼン、1-エチル-3,5- ジプロポキシベンゼン、1-エチル-2,3- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-エチル-2,4- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-エチル-3,5- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-プロピル-2,3- ジメトキシベンゼン、1-プロ

1 8

ピル-2,4- ジメトキシベンゼン、1-プロピル-3,5- ジメトキシベンゼン、1-プロピル-2,3- ジエトキシベンゼン、1-プロピル-2,4- ジエトキシベンゼン、1-プロピル-3,5- ジエトキシベンゼン、1-プロピル-2,3- ジプロポキシベンゼン、1-プロピル-2,4- ジプロポキシベンゼン、1-プロピル-3,5- ジプロポキシベンゼン、1-プロピル-2,3- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-プロピル-2,4- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-プロピル-3,5- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,3- ジメチトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,4- ジメトキシベンゼン、1-t-ブチル-3,5- ジメトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,3- ジエトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,4- ジエトキシベンゼン、1-t-ブチル-3,5- ジエトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,3- ジプロポキシベンゼン、1-t-ブチル-2,4- ジプロポキシベンゼン、1-t-ブチル-3,5- ジプロポキシベンゼン、1-t-ブチル-2,3- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-t-ブチル-2,4- ジ-t- ブトキシベンゼン、1-t-ブチル-3,5- ジ-t-

2 0

ブトキシベンゼン、1,2-ジメチル-3- メトキシベンゼン、1,2-ジメチル-4- メトキシベンゼン、1,3-ジメチル-5- メトキシベンゼン、1,4-ジメチル-2- メトキシベンゼン、1,2-ジメチル-3- エトキシベンゼン、1,2-ジメチル-4- エトキシベンゼン、1,3-ジメチル-5- エトキシベンゼン、1,4-ジメチル-2- エトキシベンゼン、1,2-ジメチル-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジメチル-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジメチル-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジメチル-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジメチル-3-t- ブトキシベンゼン、1,2-ジメチル-4-t- ブトキシベンゼン、1,3-ジメチル-5-t- ブトキシベンゼン、1,4-ジメチル-2-t- ブトキシベンゼン、1,2-ジメチル-3- ペントキシベンゼン、1,2-ジメチル-4- ペントキシベンゼン、1,3-ジメチル-5- ペントキシベンゼン、1,4-ジメチル-2- ペントキシベンゼン、1,2-ジエチル-3- メトキシベンゼン、1,2-ジエチル-4- メトキシベンゼン、1,3-ジエチル-5- メトキシベンゼン、1,4-ジエチル-2- メト

2 1

2 2

キシベンゼン、1,2-ジエチル-3- エトキシベンゼン、1,2-ジエチル-4- エトキシベンゼン、1,3-ジエチル-5- エトキシベンゼン、1,4-ジエチル-2- エトキシベンゼン、1,2-ジエチル-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジエチル-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジエチル-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジエチル-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジエチル-3-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジエチル-4-tert-ブトキシベンゼン、1,3-ジエチル-5-tert-ブトキシベンゼン、1,4-ジエチル-2-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジエチル-3- ペントキシベンゼン、1,2-ジエチル-4- ペントキシベンゼン、1,3-ジエチル-5- ペントキシベンゼン、1,4-ジエチル-2- ペントキシベンゼン、1,2-ジプロピル-3- メトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-4- メトキシベンゼン、1,3-ジプロピル-5- メトキシベンゼン、1,4-ジプロピル-2- メトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-3- エトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-4- エトキシベンゼン、1,3-ジプロピル-5- エトキシベンゼン、1,4-ジ

プロピル-2- エトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジプロピル-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジプロピル-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジプロピル-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジプロピル-3-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-4-tert-ブトキシベンゼン、1,3-ジプロピル-5-tert-ブトキシベンゼン、1,4-ジプロピル-2-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジプロピル-3- ペントキシベンゼン、1,2-ジプロピル-4- ペントキシベンゼン、1,3-ジプロピル-5- ペントキシベンゼン、1,4-ジプロピル-2- ペントキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-3- メトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-4- メトキシベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチル-5- メトキシベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチル-2- メトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-3- エトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-4- エトキシベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチル-5- エトキシベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチル-2- エトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチ

2 3

ル-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチル-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチル-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-3-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-4-tert-ブトキシベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチル-5-tert-ブトキシベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチル-2-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-3- ペントキシベンゼン、1,2-ジ-tert-ブチル-4- ペントキシベンゼン、1,3-ジ-tert-ブチル-5- ペントキシベンゼン、1,4-ジ-tert-ブチル-2- ペントキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシベンゼン、1,2,3-トリエトキシベンゼン、1,2,4-トリエトキシベンゼン、1,3,5-トリエトキシベンゼン、1,2,3-トリプロポキシベンゼン、1,2,4-トリプロポキシベンゼン、1,3,5-トリプロポキシベンゼン、1,2,3-トリ-tert-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリ-tert-ブトキシベンゼン、1,3,5-トリ-tert-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリペントキシベンゼン、1,2,4-トリペントキシベンゼン、1,

2 4

3,5-トリペントキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-3- エトキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-4- エトキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-5- エトキシベンゼン、1,4-ジメトキシ-2- エトキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジメトキシ-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-3-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-4-tert-ブトキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-5-tert-ブトキシベンゼン、1,4-ジメトキシ-2-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-3- ペントキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-4- ペントキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-5- ペントキシベンゼン、1,4-ジメトキシ-2- ペントキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-3- プロポキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-4- プロポキシベンゼン、1,3-ジエトキシ-5- プロポキシベンゼン、1,4-ジエトキシ-2- プロポキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-3-tert-ブトキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-4-tert-ブト

2 5

2 6

キシベンゼン、1、3-ジエトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,4-ジエトキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,2-ジエトキシ-4-ペントキシベンゼン、1,3-ジエトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,4-ジエトキシ-2-ペントキシベンゼン、1,2-ジプロポキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,2-ジプロポキシ-4-*t*-ブトキシベンゼン、1,3-ジプロポキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,4-ジプロポキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2-ジプロポキシ-3-ペントキシベンゼン、1,2-ジプロポキシ-4-ペントキシベンゼン、1,3-ジプロポキシ-5-ペントキシベンゼン、1,4-ジプロポキシ-2-ペントキシベンゼン、1,2-ジ-*t*-ブトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,2-ジ-*t*-ブトキシ-4-ペントキシベンゼン、1,3-ジ-*t*-ブトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,4-ジ-*t*-ブトキシ-2-ペントキシベンゼン等の3置換アルコキシベンゼン誘導体、1,2,3,4-テトラメトキシベンゼン、1,2,3,5-テトラメトキシベンゼン、1,2,4,5-テ

トラメトキシベンゼン、1,2,3,4-テトラエトキシベンゼン、1,2,3,5-テトラエトキシベンゼン、1,2,4,5-テトラエトキシベンゼン、1,2,3,4-テトラプロポキシベンゼン、1,2,3,5-テトラプロポキシベンゼン、1,2,4,5-テトラプロポキシベンゼン、1,2,3,4-テトラ-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3,5-テトラ-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4,5-テトラ-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3,4-テトラペントキシベンゼン、1,2,3,5-テトラペントキシベンゼン、1,2,4,5-テトラペントキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-エトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-エトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-エトキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-エトキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシ-2-エトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-エトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-プロポキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-プロポキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-プロポキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-プロポキシベンゼン、1,3,5-ト

27

リメトキシ-2-プロポキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-プロポキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-ペントキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシ-2-ペントキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-プロポキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-プロポキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-プロポキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-プロポキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシ-2-プロポキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-プロポキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,5-トリメトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,3,5-トリメトキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリメトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリメトキシ-4-ジエトキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-2,4-ジエトキシベンゼン、1,4-

28

リエトキシ-4-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリエトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリエトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,5-トリエトキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,3,5-トリエトキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリエトキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリエトキシ-4-ペントキシベンゼン、1,2,4-トリエトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,2,3-トリエトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,2,5-トリエトキシ-3-ペントキシベンゼン、1,3,5-トリエトキシ-2-ペントキシベンゼン、1,2,4-トリエトキシ-5-ペントキシベンゼン、1,2,3-トリプロポキシ-4-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリプロポキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,3-トリプロポキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,5-トリプロポキシ-3-*t*-ブトキシベンゼン、1,3,5-トリプロポキシ-2-*t*-ブトキシベンゼン、1,2,4-トリプロポキシ-5-*t*-ブトキシベンゼン、1,2-ジメトキシ-3,4-ジエトキシベンゼン、1,3-ジメトキシ-2,4-ジエトキシベンゼン、1,4-

29

30

前記一般式〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕で表されるピロール又はチオフェン誘導体としては、ピロール、チオフェン等のα位がブロックされていない化合物が適する。例えば、ピロール、3-メチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-エチルピロール、3,4-ジエチルピロール、3-プロピルピロール、3,4-ジプロピルピロール、3-*tert*-ブチルピロール、3,4-ジ-*tert*-ブチルピロール、3-メトキシピロール、3,4-ジメトキシピロール、3-エトキシピロール、3,4-ジエトキシピロール、3-プロポキシピロール、3,4-ジプロポキシピロール、3-*tert*-ブトキシピロール、3,4-ジ-*tert*-ブトキシピロール、3-メチル-4-エチルピロール、3-メチル-4-プロピルピロール、3-メチル-4-*tert*-ブチルピロール、3-エチル-4-プロピルピロール、3-エチル-4-*tert*-ブチルピロール、3-プロピル-4-*tert*-ブチルピロール、3-メチル-4-メトキシピロール、3-メトキシ-4-エチルピロール、3-メトキシ-4-プロピルピロール、3-メトキシ-4-*tert*-ブチルピロール、3-エチル-4-エトキシピロ

ール、3-エトキシ-4-プロピルピロール、3-エトキシ-4-*tert*-ブチルピロール、3-プロピル-4-プロポキシピロール、3-プロポキシ-4-*tert*-ブチルピロール、3-*tert*-ブチル-4-*tert*-ブトキシピロール等のピロール類、チオフェン、3-メチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3,4-ジプロピルチオフェン、3-*tert*-ブチルチオフェン、3,4-ジ-*tert*-ブチルチオフェン、3-メトキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3-プロポキシチオフェン、3,4-ジプロポキシチオフェン、3-*tert*-ブトキシチオフェン、3,4-ジ-*tert*-ブトキシチオフェン、3-メチル-4-エチルチオフェン、3-メチル-4-プロピルチオフェン、3-メチル-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-エチル-4-プロピルチオフェン、3-エチル-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-プロピル-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-メチル-4-メトキシチオフェン、3-メトキシ-4-エチルチオフェン、

3 5

3-メトキシ-4-プロピルチオフェン、3-メトキシ-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-エチル-4-エトキシチオフェン、3-エトキシ-4-プロピルチオフェン、3-エトキシ-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-プロピル-4-プロポキシチオフェン、3-プロポキシ-4-*tert*-ブチルチオフェン、3-*tert*-ブチル-4-*tert*-ブトキシチオフェン等のチオフェン類が挙げられる。

本発明に用いる溶媒としては、周期表ⅤA、ⅥA属の金属塩が適切であり、配位子、対イオンに制限はなく、中でもアセチルアセトン、ボルフィリンなどとの塩が好ましい。

これらⅤA、ⅥA属の金属化合物を例示すると、例えば、バナジルアセチルアセトナト(VO(acac)₂)、バナジルトetraフェニルボルフィリン(VOTPP)、三塩化酸化バナジウム、バナジウムアセチルアセトナトなどのバナジウム化合物、酸化モリブデンアセチルアセトナト(MoO₂(acac)₂)、酸化モリブデン(Ⅳ)などの酸化モリブデン化合物などである。

3 7

3 6

酸としては、プロトン酸、もしくはプロトン供与性物質の共存により一部がプロトン酸に変化する物質であり、公知の有機酸、無機酸又はそれらの混合物もしくは複合体を用いることができる。具体的には、例えば、塩酸、臭化水素酸、青酸などの非酸素酸、硫酸、リン酸、塩素酸、臭素酸、硝酸、炭酸、ホウ酸、モリブデン酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機オキソ酸、硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、プロトン残留ヘテロポリ酸塩、モノメチル硫酸、トリフルオロメタン硫酸等の硫酸の部分塩もしくは部分エステル；塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ヘテロポリ酸アンモニウムなどの溶媒に溶解したり、分解によってプロトン酸として作用する化合物；酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、コハク酸、安息香酸、フタル酸などの1価もしくは多価のカルボン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸などのハロ

3 8

ゲン置換カルボン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸などの1価もしくは多価のスルホン酸；ベンゼンジスルホン酸ナトリウムなどの多価のスルホン酸の部分金属塩などを挙げることができる。

これらの中でも、非揮発性で安定性の高い強酸性プロトン酸が好ましく、特に硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが好ましい。

これら酸は、1種単独で用いてもよいし2種以上混合もしくは複合して組み合わせて用いてもよい。

なお、これらの酸は、重合の際に酸化反応に対する触媒作用を有するものと思われる。

本発明においては、一般式〔Ⅰ〕で表されるベンゼン誘導体、一般式〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕で表されるピロール、チオフェン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を、酸の存在下に

触媒を用い、酸化カップリング重合して、それぞれ対応する重合体を製造する。

この重合は、溶媒の非存在下においても行い得るが、通常、溶媒の存在下に行うことが望ましい。

この溶媒としては、重合活性を実質的に消失させないものであれば使用可能であるが、用いるモノマーおよび酸を溶解できるものが望ましい。

通常、好適に使用できる溶媒としては、例えば、ニトロメタン、ジクロロメタン、ジブロモエタン、テトラクロロエタン、ニトロベンゼンなどを挙げることができ、このほか一般にフリーデルクラフツ反応やカチオン重合等に使用される溶媒も適宜に選択して好適に使用できる。

なお、これらの溶媒は、1種単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

本発明における重合は、重合の進行とともに H_2O の発生を伴う。モノマーの反応性により異なるが、脱水剤存在下で行なう場合もある。塩

3 9

基性物質除去および／またはポリマー収率向上のために好適に使用することのできる脱水剤として、無水酸、例えば無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸などを挙げることができる。このほか、重合反応に影響を与えないものであれば制限はなく、無水硫酸ナトリウム、塩化カルシウム等を用いてもよい。

本重合には、酸素の存在が必要であるが、通常、酸素分圧は高いほど好ましい。しかし大気圧下、または減圧下であっても可能である。

重合反応に使用する触媒Aと一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕等で表されるモノマーBとの割合〔A〕／〔B〕（モル比）は、通常、5～0.0001であり、好ましくは0.1～0.0005、更に好ましくは0.1～0.005である。

この値が0.005未満であると重合速度が遅くなる。一方、0.1をこえると使用量の割りには重合速度が向上しなくなり経済上不利になる。

モノマー濃度、即ち、前記一般式〔Ⅰ〕、

4 0

〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕等で表されるモノマーの合計濃度は、特に制限されないが、通常、例えば、 10^{-4} ～10mol/lの範囲とすると良い。モノマーが重合温度で液体の場合、モノマー自体を溶媒とするバルク重合も可能である。

また、前記酸、および脱水剤の使用割合は、酸の種類、組成、モノマーや溶媒の種類、系中の水分等の不純物の濃度、反応温度など他の条件によって異なるので一概に規定できないが、前記重合反応が開始される濃度で、かつ、目的とする重合反応以外の分解反応等の副反応が抑制される濃度であればよい。

水の存在は、重合速度を増加させたり、重合活性を低下させたり、重合に対して様々な形で影響を与えるが、水の濃度がある濃度以上になると、通常、重合活性が著しく低下するので、その濃度を許容範囲内となるように設定して行うのが好ましい。この水の許容濃度範囲は、使用する酸や溶媒の種類などによって異なるので一概に規定できない。

4 1

4 2

前記重合に際しての反応温度は、使用する酸やモノマーの種類によって一様ではないが、通常、 $-5 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である。

反応圧力および酸素分圧としては、特に制限はなく、通常、常圧もしくは反応系の自圧で好適に行うことができる。もっとも、必要により重合反応に支障にない希釈ガスなどの混合ガスをもちいて加圧下に行うこともできる。

反応時間は、用いる酸、モノマーの種類やその使用割合、反応温度、酸素分圧、触媒の使用割合、溶媒等の条件によって著しく異なるが、通常、 $0.5 \sim 100$ 時間であり、好ましくは $2 \sim 50$ 時間である。

重合反応系を構成するにあたっての前記触媒、モノマー、酸、溶媒等の配合の順序、方法については特に制限はなく、それぞれを同時にあるいは種々の順序、機式で段階的に配合することができる。

反応方式としては特に制限はなく、連続式、

半連続式、回分式のいずれの方法を用いてもよい。回分式を用いる場合には、反応系を廃棄して行うことが望ましい。

以上のような方法によって、反応後、溶液中に目的とするポリマーを得ることができる。

後処理は、公知の方法に準じて行うことができる。重合を溶液重合で行った場合の後処理の1例を挙げれば、以下の通りである。

すなわち、前記重合反応が簡潔もしくは必要な程度に進行したならば、反応混合物を水、メタノールなどの低級アルコールあるいはこれらの混合液と接触させて、触媒を失活させるとともに、生成物のポリマーを沈澱せしめる。この際、必要により、塩基性物質等の重合停止剤を併用してもよい。

しかし上記の様に、必ずしも、貧溶媒または塩基性物質と接触させる必要はなく、重合途中で重合溶媒中に析出するポリマーであるならば重合を継続しながらポリマーを分離し乾燥できる。

4 3

沈澱したポリマーは、通常のろ過などの分離操作によって液体から分離する。この分離したポリマーは、必要に応じてアルカリ水溶液などの洗浄液によって洗浄もしくは中和・洗浄し、さらに必要に応じて、適当な溶媒と再沈液とを用いて溶解・再沈・分離・メタノール洗浄などの操作を必要なだけ繰り返したのち乾燥し、種々の純度に精製したポリマーとして回収することができる。

なお、溶解・再沈に用いる溶媒としては、ポリマーを効率よく溶解するという点などから、例えば、N-メチルピロリドンなどが好適に用いられる。

また、上記再沈液、洗浄液としては、例えば水、メタノールあるいは、これらの混合液などが使用でき、特にメタノールなどが好適に使用できる。

一方、モノマーから分離した混合液中の未反応モノマー、副生低分子化合物、溶媒などは、通常の蒸留操作によって精製・回収でき、繰り

4 4

返し反応系や後処理工程に利用し、あるいは他の種々な用途に有効に利用することができる。

以上のような方法によって、所望のポリマーを含む反応混合物を得ることができる。

目的とするポリマーは、この反応混合物に様々な後処理を施して、種々の純度、形態として回収することができる。

この発明によって得られたポリフェニレン誘導体、ポリピロール類、ポリチオフェン類、あるいはそれらが混合または複合した重合体は、耐熱性、耐薬品性に優れた高純度のポリマーである。これらのポリマーは種々のドーパントをドーピングすることにより、容易に導電性高分子となり得る。

(実施例)

実施例 1

酸素分圧 2 atm 中、p-ジメトキシベンゼン 2.76 g をニトロベンゼン 100 ml に溶解させ、バナジルアセチルアセトナト 0.26 g (触媒/モノマー = $1/20$)、トリフルオロ酢酸 11.4 g 、無水

4 5

4 5

トリフルオロ酢酸4.20gを混合して一日前後攪拌した。反応溶液を塩酸酸性メタノール中に滴下すると白色の沈殿が得られた。沈殿を濾過、洗浄、乾燥し、白色粉末(2.26g)を得た。

元素分析(計算値) C; 69.23 (69.56 %)

H; 7.56 (7.25 %)

O; 23.01 (23.19 %)

Li, Na, K, Cu; 0 ppm

IRスペクトル $\nu_{C-H} = 2990, 2930, 2830 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C=C} = 1490, 1460 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-O} = 1210, 1040 \text{ cm}^{-1}$

$\delta_{C-H} = 860, 805, 760 \text{ cm}^{-1}$

収率 82%, 融点 320 °C

以上により純度の高いポリ(2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレン)を確認した。

実施例 2

大気下、3-メトキシビロール0.96gをジクロロメタン50mlに溶解し、酸化モリブデンアセチルアセトナト($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) 0.32g(触媒/モノマー=1/10)、トリフルオロメタンスルホン

ホン酸0.15g、無水トリフルオロ酢酸4.20gのニトロベンゼン溶液50mlと混合し、20時間攪拌した。所定の精製によりポリ(3-メトキシビロール)粉末0.67gを得た。収率71%、融点300 °C以上。

元素分析(計算値) C; 63.57 (63.83 %)

H; 4.57 (4.26 %)

N; 14.63 (14.89 %)

O; 17.10 (17.02 %)

IRスペクトル $\nu_{N-H} = 3490 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-H} = 3050 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C-O} = 1190 \text{ cm}^{-1}$

$\delta_{C-H} = 770, 750 \text{ cm}^{-1}$

実施例 3

酸素分圧0.5atm中、3-メチルチオフェン0.98gを1,1,2,2-テトラクロロエタン50mlに溶解させ、三塩化酸化バナジウム1.73g(触媒/モノマー=1/1)、トリフルオロメタンスルホン酸0.08g、無水硫酸ナトリウム1.42gを加えて100 °Cにて20時間反応させた。所定の精製によ

47

りポリ(3-メトキシチオフェン)粉末0.55gを得た。

収率57%、融点300 °C以上。

元素分析(計算値) C; 62.61 (62.50 %)

H; 4.33 (4.17 %)

S; 33.01 (33.33 %)

IRスペクトル $\nu_{C-H} = 2980, 2920 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{C=C} = 1530, 1480 \text{ cm}^{-1}$

$\delta_{C-H} = 820 \text{ cm}^{-1}$

実施例 4

大気下、ビロール0.33g、チオフェン0.42gをジクロロメタンに溶解し、バナジルアセチルアセトナト($\text{VO}(\text{acac})_2$) 0.13g(触媒/モノマー=1/20)、トリフルオロメタンスルホン酸0.08g、活性アルミナと混合し、-20 °Cで50時間反応させた。所定の精製により、ポリ(ビロール-コ-チオフェン)共重合体粉末0.51gを得た。収率68%、分解点400 °C以上。

元素分析(計算値) C; 65.46 (65.75 %)

H; 2.91 (2.74 %)

49

48

N; 9.51 (9.59 %)

S; 21.85 (21.92 %)

(発明の効果)

本発明は、反応条件がきわめて温和であり、製造法が簡便である。かつ原料および触媒として極めて安価なものを使用してNaやCu等を全く含まない芳香族高分子化合物を提供でき工業的に有利な製造法である。

特許出願人

財団法人 生産開発科学研究所

代理人

弁理士 安 藤 順 一

50

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 07 C 43/20
C 07 D 207/323
333/08
333/32
C 08 G 12/12

識別記号

NL J

片内整理番号

7419-4H
7019-4C
7822-4C
7822-4C
8215-4J